



259330

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 30 de Junio de 1960, con el núm. 259.330.

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE DOW CHEMICAL COMPANY, entidad norteameri  
cana, establecida en Midland, Michigan, Estados Unidos -  
de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA RESISTENCIA A LA LLAMA  
DE MATERIALES POLIMÉROS"

El presente invento se refiere a un método para --  
dispersar bromuro amónico en resinas termoplásticas orgá  
nicas normalmente combustibles o inflamables, particular  
mente resinas poliolefínicas y alquénil aromáticas, y a  
composiciones de resina autoextintoras que contienen bro  
muro amónico como agente resistente a la llama.

El bromuro amónico se conoce ya desde hace tiempo-  
como agente resistente a la llama para materiales políme  
ros orgánicos normalmente combustibles. En tal aplica-  
ción, es importante que el tamaño de partícula sea ex---

259330



5           traordinariamente pequeño, con el fin de prevenir las --  
superficies ásperas causadas por la presencia de partícu  
las grandes y/o la corrosión concomitante y el empeora--  
miento de las propiedades físicas, así como proporcionar  
una mayor protección con cantidades mínimas de aditivo.  
Hasta ahora, ha sido extraordinariamente difícil obtener  
dispersiones uniformes de bromuro amónico finamente divi  
10           dido en materiales polímeros orgánicos. El bromuro amóni  
co no puede añadirse directamente al polímero de aliment  
tación base, extraírse y dispersarse adecuadamente, ya -  
que las partículas de bromuro amónico no se mojan adecua  
damente por la resina de peso molecular elevado. El uso-  
de muchos dispersantes para preparar aditivos concentra  
dos ha fracasado, debido a la tendencia de las partícu--  
15           las finas de bromuro amónico a aglomerarse bajo las con  
diciones de mezclado y extrusión.

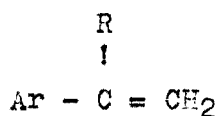
          El presente invento proporciona un procedimiento -  
para mejorar la resistencia a la llama de materiales po  
límicos dispersando bromuro amónico en forma extremada--  
20           mente dividida, en materiales polímeros orgánicos normal  
mente combustibles o inflamables. El procedimiento compren  
de formar primero un concentrado del bromuro amónico, --  
que tenga un tamaño de partícula no mayor de 50 micrones,  
en una resina de peso molecular bajo o látex en emulsión  
25           secado por atomización de una resina que es compatible -  
con el material polímero orgánico, y mezclar después el  
concentrado con el material polímero orgánico. El concen  
trado puede contener hasta 70 % en peso del bromuro amó  
nico dispersado en el mismo. El procedimiento es espe--  
30           cialmente beneficioso cuando se desean obtener resinas -

259330



alquenil aromáticas y poliolefínicas resistentes a la llama.

Con la denominación "resina alquenil aromática" se alude a un polímero sólido de uno o más compuestos alquenil aromáticos polimerizables. La resina polímera comprende, en forma químicamente combinada, por lo menos 50 por ciento en peso de un compuesto alquenil aromático, - por lo menos, que tiene la fórmula general:



donde Ar representa un radical hidrocarbonado aromático, o un radical hidrocarbonado aromático halo-sustituído nuclear, de la serie del benceno, y R es hidrógeno o el radical metilo. Ejemplos de tales resinas alquenil aromáticas son los homopolímeros sólidos de estireno, alfa-metilestireno, orto-metilestireno, meta-metilestireno, para-metilestireno, ar-etilestireno, ar-vinilxileno, ar-cloroestireno, los copolímeros sólidos de dos o más de tales compuestos alquenil aromáticos entre sí, y copolímeros sólidos de uno o más de tales compuestos alquenil aromáticos, con cantidades secundarias de otros compuestos olefínicos fácilmente polimerizables, tales como divinilbenceno, metilmetacrilato, acrilonitrilo, etc.

Las expresiones "no inflamable", "resistente a la llama", y "auto-extintoras", tal como aquí se emplean, - se refieren a que son incapaces de arder o de mantener una llama durante más de 15 segundos después de que una composición se ha calentado totalmente en una llama abierta y luego se ha retirado de la llama empleada para calentarla. La expresión "resistente a la llama" se re-

259330



fiere a que la inflamabilidad se ha disminuído sustan-  
cialmente con relación al polímero sin tratar.

5 El método de este invento puede usarse cuando se -  
obtienen artículos sólidos o celulares a partir de polí-  
meros alquenal aromáticos o poliolefínicos. Los políme-  
ros alquenal aromáticos y poliolefínicos pueden obtener-  
se por cualquier método conocido.

10 Si se desean artículos celulares, pueden formarse-  
por cualquier método conocido. En la patente americana -  
2.450.436 se describe un método especialmente adecuado.  
En dicho método, una sustancia volátil, conocida común-  
mente como agente de soplado o de hinchamiento, se di-  
suelve a presión superior a la atmosférica en un políme-  
ro fundido para formar un gel. Puede imponerse sobre el  
15 sistema una presión por medio de un gas inerte. El gel -  
se pasa a una zona enfriada para rebajar la temperatura-  
de gel por debajo de la temperatura crítica de la sustan-  
cia volátil, y luego se deja salir por un orificio a la  
presión atmosférica. Operando de este modo, el gel se ex-  
pande rápidamente y se solidifica debido a la vaporiza-  
20 ción de la sustancia volátil. El artículo así producido-  
está constituido por células de tamaño uniforme separadas  
por paredes delgadas de polímero sólido. Este artículo -  
es resistente y posee propiedades aislantes excelentes.  
25 Sin embargo, es inflamable y, como tal, es indeseable co-  
mo material aislante, siempre que quieran evitarse los -  
peligros de incendio.

30 Pueden prepararse composiciones de resinas alque-  
nil aromáticas y poliolefínicas auto-extintoras, mezclan-  
do con la resina bromuro amónico en forma de partículas,

259330



que tengan un tamaño de partícula desde 1 micrón, aproximadamente, hasta 50 micrones, aproximadamente, en una cantidad suficiente para dar las características de auto-extinción que se desean. Sin embargo, el bromuro amónico de tamaño de partícula fina no se moja fácilmente -  
5 por las formulaciones de resina fundida, y permanece intacto al comprimirle bajo la presión de extrusión. Los aglomerados o partículas grandes resultantes originan la formación de manchas o zonas ásperas sobre las superficies de artículos elaborados. Se han usado varios dispersantes, tales como estearato de cinc, Nopcowax (producto de reacción de etileno diamina y ácido esteárico de calidad comercial) y silicato cálcico, con intención de impedir la aglomeración del bromuro amónico de tamaño de partícula fina, pero no han dado resultado satisfactorio.  
10  
15

De acuerdo con el presente invento, pueden usarse como agentes dispersantes para el bromuro amónico de tamaño de partícula, ciertas resinas de peso molecular bajo, particularmente resinas alquénil aromáticas y poliolefínicas, o látex de resinas en emulsión. Mas particularmente, nosotros hemos encontrado que pueden usarse poliolefinas que tengan un peso molecular de 1500 a 10000 - aproximadamente, y resinas alquénil aromáticas que tengan una viscosidad en solución desde 0,5, aproximadamente, hasta 6,0, aproximadamente centipoises (10 por ciento en tolueno), preferiblemente una viscosidad en solución de 2,0 a 4,0, y látex en emulsión de resinas alquénil aromáticas, preferiblemente las que tienen viscosidades en solución desde 8, aproximadamente, hasta 30, - aproximadamente, centipoises (10 % en tolueno), para for  
20  
25  
30

259330



5 mar concentrados con los que las partículas de bromuro amónico se mojan, y que estos concentrados pueden alimentarse nuevamente en los polímeros de peso molecular --- igual o mayor, en un equipo de mezclado de plásticos corriente, para producir una dispersión excelente de bromuro amónico en el producto espumado, extruido o moldeado. Los concentrados del presente invento pueden contener -- hasta 70 por ciento en peso de bromuro amónico, y el producto final puede contener cualquier cantidad que se desee de agente resistente a la llama, hasta 15 %, aproximadamente.

15 Los concentrados de látex en emulsión de este invento pueden prepararse disolviendo el bromuro amónico en agua destilada y mezclando la solución resultante con una solución de un inhibidor de corrosión, tal como la sal dietil amina de una mezcla 50-50 de los mono- y dioctilfenil ésteres de ácido fosfórico, y un solubilizador tal como Tween 20 (un monolaurato de polioxietileno-sorbitano). El látex deseado se estabiliza con un disecundario butil fenil éter de un polietileno glicol que -- tiene un peso molecular promedio de alrededor de 2000, y luego se mezcla con la solución de bromuro amónico para secar por atomizado.

25 En la práctica del presente invento, hemos encontrado que es conveniente emplear solo resinas de peso molecular bajo compatibles, cuando se forman los concentrados. Por ejemplo, cuando se desea dispersar bromuro amónico en un copolímero de estireno y metilmetacrilato, el extendedor de resina deseado es un copolímero de bajo peso molecular de estireno y metilmetacrilato que tiene --

259330



una viscosidad de 0,5 a 6,0 centipoises (10 % en tolueno). Análogamente, se usa un copolímero de estireno y acrilonitrilo de bajo peso molecular para formar el concentrado para dispersar bromuro amónico en un copolímero de estireno y acrilonitrilo.

5

El presente invento puede ilustrarse más, pero no se limita, por los siguientes ejemplos.

#### EJEMPLO I

10

Una mezcla de 600 gramos de poliestireno que tenía una viscosidad de 2 centipoises (10 por ciento en tolueno) y 300 gramos de bromuro amónico secado por atomizado, que contenía 10 por ciento de sulfonato de vinil bencilo como inhibidor de corrosión, se colocó en un vaso de precipitados y se calentó hasta que el poliestireno había fundido, después de lo cual se agitó con una espátula. La masa se enfrió después y se molió, y se mezclaron 708 gramos del producto resultante con 4540 gramos de un copolímero de estireno y un copolímero cauchoide de estireno y butadieno y la mezcla se estruyó por un "Welding Engineers Compound Screw Extruder". El producto final contenía 3,9 por ciento de bromuro amónico. La dispersión era excelente y los moldes de inyección así como el cordón eran auto-extintores.

15

20

25

#### EJEMPLO II

Una mezcla de 25 gramos de perlas espumantes in situ, 0,25 gramos de disolvente Stoddard, 1,00 gramos de la sal dietil amina de una mezcla 50-50 de los mono- y di-octilfenil ésteres de ácido fosfórico y 2,805 gramos-

30

259330



5 del concentrado de bromuro amónico anterior, con un tamaño de partícula de menos de 50 micrones, se colocó en una botella de vidrio de boca ancha de 1,136 litros, se mezcló y se calentó a la presión atmosférica durante 1 hora a 130° C. El producto era una espuma blanca, se expandió a 15 volúmenes y era auto-extintor. La dispersión del bromuro amónico fué excelente.

### EJEMPLO III

10 Una mezcla de 544 gramos de poliestireno que tenía una viscosidad de 2 centipoises (10 por ciento en tolueno) y 272 gramos de bromuro amónico secado por atomizado que contenía 10 % de sulfonato de vinilbencil como inhibidor de corrosión, se preparó en forma de concentrado --  
15 como en el Ejemplo I, se molió hasta pasar por un tamiz de 0,08 cm. y luego se mezcló con 3,724 gramos de poliestireno de calidad para moldeo. Esta composición última --  
20 contenía 6 por ciento en peso de bromuro amónico. La mezcla se extruyó por un Welding Engineers Compound Screw Extruder a una temperatura del cuerpo de 175° C., un --  
ajuste de tornillo de 25 rpm. y una velocidad de 6,80 --  
kg./hora, Se prepararon moldeos de inyección y moldeos --  
25 de compresión de película, encontrándose que ambos tenían excelente dispersión de bromuro amónico y ambos eran auto-extintores.

### EJEMPLO IV

30 Un copolímero de bajo peso molecular con 75 por ciento en peso de estireno y 25 por ciento en peso de acrilonitrilo que tenía una viscosidad en solución de --



1,7 centipoises (10 por ciento en MEC se molió en un molino de martillos hasta pasar por un tamiz de 0,08 cm. y se mezclaron 0,40 kg. durante 20 minutos con 0,63 kg. de bromuro amónico secado por atomizado que contenía 1 por-

5 ciento de ácido N-alcohol (C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>) beta-aminobutírico - como inhibidor de corrosión. La composición resultante se molió en un molino de martillos hasta pasar por un tamiz

10 de 0,63 cm. y se mezcló 0,226 kg. del concentrado durante 20 minutos, con 2,04 kg. de un copolímero de calidad- para moldeo de 75 por ciento en peso de estireno y 25 -- por ciento en peso de acrilonitrilo. Esta composición última se extruyó utilizando un Welding Engineers Compound Screw Extruder con una temperatura de camisa de 230° C.- y una velocidad de producción de 11,33 kg. por hora. El-

15 polímero extruído se granuló y se prepararon moldeos de inyección que eran auto-extintores y presentaban muy bue na dispersión del bromuro amónico.

#### EJEMPLO V

20 Una mezcla de 40 por ciento en peso de bromuro amó nico secado por atomizado y 60 por ciento en peso de una cera de polietileno que tenía un peso molecular de 8000, aproximadamente, se molió en un Readco Mixer utilizando-

25 presión de vapor de 3,15 kg./cm.<sup>2</sup>, durante 1/2 hora, y - se mezclaron 1,13 kg. del concentrado resultante durante 20 minutos con 0,013 kg. de dióxido de titanio, 0,013 kg. de peróxido de dicumilo y 3,37 kg. de polietileno que te nía un índice de fusión de 0,2 a 0,35. La mezcla resul-- tante se extruyó por un Welding Engineers Compound Screw

30 Extruder a una temperatura de camisa de 185° C. y una --

259330



velocidad de producción de 11,79 kg. por hora. El polímero extruído se granuló y se prepararon moldeos de inyección que eran auto-extintores y presentaban muy buena -- dispersión de bromuro amónico.

5

#### EJEMPLO VI

Un concentrado que contenía 68,5 por ciento en peso de bromuro amónico secado por atomizado, 0,6 por ciento en peso de ácido N-alcohol ( $C_{12}-C_{16}$ ) beta-aminobutírico y 30,9 por ciento en peso de poliestireno con una viscosidad de 2 centipoises (10 por ciento en tolueno) se preparó en un Readco Mixer usando 63 kg. de vapor y mezclando durante media hora. Una mezcla de 2,26 kg. del -- concentrado anterior con 24,94 kg. de poliestireno de calidad para moldeo se extruyó por un Welding Engineers -- Compound Screw Extruder a una temperatura de camisa de 205° C. y una velocidad de extrusión de 12,70 kg. por -- hora. El producto extruído se puso en forma de partículas y se moldeó para obtener productos auto-extintores -- que tenían el bromuro amónico dispersado uniformemente -- en los mismos.

10

15

20

#### EJEMPLO VII

Una mezcla de 6300 gramos de bromuro amónico, -- 11.700 gramos de sal dietilamina de una mezcla 50-50 de los mono- y di-octilfenil ésteres de ácido fosfórico, -- 45,0 gramos de Tween 20 (un monolaurato de polioxietileno sorbitano) 270 gramos de un estabilizador de di-secundario butil fenil éter de un polietilenoglicol y 5400 -- gramos (2700 gramos de sólidos) de un látex en emulsión--

25

30

259330



5 de poliestireno que tenía una viscosidad en solución al-  
10 por ciento (tolueno) de 8,8 centipoises, se secó por-  
atomizados en un Miro-Drier a una temperatura de entrada  
de 350° C. y una temperatura de salida de 80-85° C. El -  
rendimiento de producto sólido fué 7.632 gramos de mate-  
rial que contenía 69,1 por ciento en peso de bromuro amó-  
nico, 0,69 por ciento en peso de sal dietilamina de una-  
mezcla 50-50 de los mono- y di-octilfenil ésteres de áci-  
do fosfórico, 29,62 por ciento en peso de poliestireno y  
10 0,59 por ciento en peso de un estabilizador de di-secun-  
dario butil fenil éter de un polietileno glicol. Una com-  
posición de 0,19 kg. del concentrado anterior, 0,013 kg.  
de óxido de dibutil estaño y 6,58 kg. de poliestireno de  
15 peso molecular elevado, se mezcló durante 25 minutos y -  
se extruyó por un Welding Engineers Screw Extruder a una  
temperatura de camisa de 200° C., velocidad de tornillo-  
de 35 rpm. y velocidad de alimentación de 14,96 kg. por-  
hora. El producto extruído se puso en forma de partícu--  
20 las y se moldeó por inyección. La dispersión de bromuro-  
amónico era excelente y los moldeos eran auto-extintores.

#### EJEMPLO VIII

25 Un concentrado sólido secado por atomizado, que --  
contenía 68,9 por ciento en peso de bromuro amónico, se-  
preparó de una manera análoga a la del Ejemplo I usando-  
un látex de poliestireno que tenía una viscosidad en so-  
lución de 27,9 centipoises, (10 por ciento en tolueno).  
Una composición de moldeo que contenía 0,19 kg. del con-  
centrado anterior 0,013 kg. de nuolato cálcico y 6,58 kg.  
30 de poliestireno, se mezcló durante media hora y luego se

259330



extruyó y se moldeó como en el Ejemplo I. El producto resultante era auto-extintor y la dispersión de bromuro amónico era excelente.

EJEMPLO IX

5

De una manera análoga a la de los ejemplos anteriores, se mezclaron 245,1 gramos de un concentrado secado por atomizado, que contenía 48,95 por ciento en peso de bromuro amónico y 48,95 por ciento en peso de sólidos a partir de un látex de un copolímero de 75 por ciento en peso de estireno y 25 por ciento en peso de alfa-metilestireno, que tenía una viscosidad en solución de 24 centipoises (10 por ciento en tolueno) y 1,26 por ciento en peso del estabilizador anterior, con 1754,9 gramos de un copolímero de 75 por ciento en peso de estireno y 25 por ciento en peso de alfa-metil estireno y la mezcla se extruyó. El producto se puso en forma de partículas y se moldeó. Los moldeos de inyección eran auto-extintores y la dispersión de bromuro amónico era excelente.

10

15

20

Fueden hacerse varias modificaciones en el presente invento sin apartarse del espíritu o el alcance del mismo, y se sobrentiende que la única limitación es la que se define en las reivindicaciones que figuran a continuación.

25

La presente solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A., el 1 de Julio de 1.959, bajo los números 824.205 y 824.206, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

259330



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5  
10  
15  
12.- Un procedimiento para mejorar la resistencia a la llama de materiales polímeros, dispersando bromuro de amonio en resinas o materiales polímeros normalmente combustibles o inflamables, caracterizado porque primero se dispersa bromuro de amonio finísimamente dividido en una resina de bajo peso molecular o en un látex en emulsión secado por pulverización de una resina que sea compatible con la resina normalmente combustible o inflamable para formar un concentrado que a continuación se incorpora en la resina normalmente combustible o inflamable.

20  
22.- Un procedimiento según el punto 12, caracterizado porque el bromuro de amonio tiene un tamaño de partículas de no más de 50 micras.

32.- Un procedimiento según los puntos 12 y/o 22, caracterizado porque el concentrado contiene hasta 70 % en peso aproximadamente de bromuro de amonio.

25  
42.- Un procedimiento según cualquiera o cualquier combinación de los puntos 12 a 32, caracterizado porque la resina normalmente combustible o inflamable es una resina aromática de alquenido, particularmente polistireno.

30  
52.- Un procedimiento según el punto 42, caracterizado porque la resina compatible de bajo peso molecular es polistireno que tiene una viscosidad en solución de -

259330



0,5 a 6 centipoises, con preferencia de aproximadamente-  
2 centipoises (10 % en tolueno).

5 6º.- Un procedimiento según el punto 4º, caracteri-  
zado porque el látex es látex en emulsión de resina aro-  
mática de alquenilo, preparado preferiblemente de una re-  
sina que tiene una viscosidad en solución de 8 a 30 cen-  
tipoisés.

10 7º.- Un procedimiento según el punto 6º, caracteri-  
zado porque la resina aromática de alquenilo es un copo-  
límico de aproximadamente 75 % de estireno en peso y 25%  
en peso de alfa-metilestireno.

8º.- Un procedimiento según cualquiera de los pun-  
tos 1º a 3º, en el cual la resina normalmente combusti-  
ble o inflamable es una poliolefina.

15 9º.- Un procedimiento según el punto 8º, en el --  
cual la poliolefina es polietileno.

10º.- Un procedimiento según cualquiera de los pun-  
tos 1º a 3º, 8º o 9º, en el cual la resina compatible de  
bajo peso molecular empleada es polietileno.

20 11º.- Un procedimiento según cualquiera de los pun-  
tos 1º a 3º, 8º o 9º, en el cual la resina compatible de  
bajo peso molecular empleada es polietileno con un peso-  
molecular de 1500 a 10000, aproximadamente.

25 12º.- Un procedimiento para mejorar la resistencia  
a la llama de materiales polímeros.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antece-  
de, y para los fines que se han especificado.

259330



Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

*Arta*

G.D.S.

- 15 -